

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D21H13/26, 13/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ D21H11/00-27/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-32189 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 06 February, 2001 (06.02.01), Par. No. [0028]; table 1 (Family: none)	1, 2, 3, 6, 8-14 4, 5
Y	JP 2003-96698 A (Unitika Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims (Family: none)	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
25 January, 2005 (25.01.05)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015841

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2-259199 A (Lenzing AG), 19 October, 1990 (19.10.90), Claims & FI 895405 A & CA 2003221 A & NO 894719 A & DK 585089 A & PT 92426 A & EP 371957 A2 & BR 8906237 A & ZA 8908911 A & AT 293288 A & NZ 231505 A & AT 67989 A & AT 395188 B & IL 92371 A	5
A	JP 2000-154491 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims (Family: none)	1-6,8-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015841

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 7
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
In claim 7, the shape of a fibrous polytetrafluoroethylene is specified by using the barometer of "average geometrical factor". "Average geometrical factor" is not a barometer which is ordinarily used in the technical field of fiber, and its definition is not set forth (continued to extra sheet)
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015841

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet(2)

in the description. Consequently, it cannot be understood what is the "average geometrical factor", and thus the scope of invention defined by the "average geometrical factor" is extremely unclear.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D21H13/26, 13/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D21H11/00-27/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-32189 A (株式会社巴川製作所), 2001.02.06, 段落【0028】、表1 (ファミリーなし)	1, 2, 3, 6, 8-14
Y		4, 5
Y	JP 2003-96698 A (ユニチカ株式会社), 2003.04.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.01.2005

国際調査報告の発送日

15.02.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

4S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2-259199 A (レンツィング・アクチエンゲゼルシ ャフト), 1990. 10. 19, 特許請求の範囲 &FI 895405 A &CA 2003221 A &NO 894719 A &DK 585089 A &PT 92426 A &EP 371957 A2 &BR 8906237 A &ZA 8908911 A &AT 293288 A &NZ 231505 A &AT 67989 A &AT 395188 B &IL 92371 A	5
A	JP 2000-154491 A (株式会社巴川製作所), 20 00. 06. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6, 8-14

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☒ 請求の範囲 7 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
第7項は繊維状ポリテトラフルオロエチレンの形状を「平均形態係数」という指標により特定するが、「平均形態係数」は繊維の技術分野で通常使用される指標ではなく、また定義も明細書に記載されていないから、内容が理解できずこれにより規定される範囲が著しく不明確である
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

明 細 書

複合紙状物

技術分野

[0001] 本発明は、繊維状ポリイミドと繊維状ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)からなる複合紙状物に関する。

背景技術

[0002] 高性能なエンジニアリングプラスチックからなる繊維を構成成分とする紙状物は、種々提案されており、基板材料などの電子機器の部材や、耐熱性構造材などとしての活用が期待されている。中でも、フッ素樹脂からなる繊維を構成成分とするものは、誘電特性や摩擦特性などの点で有利であり、様々な検討が行われてきた。

[0003] 例えば、特許文献1には、フッ素樹脂系繊維と耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維とからなる紙状物が提案されている。

[0004] 特許文献2には、絶縁繊維とフッ素樹脂繊維との混成物からなる繊維基材に含浸剤を含浸させたシート状絶縁体が提案されている。

[0005] 特許文献3には、フッ素樹脂繊維と耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維とからなる混抄不織布にシアン酸エステル系樹脂を組み合わせた低誘電率プリント配線板材料が提案されている。

[0006] 特許文献4には、摺動部材としてポリテトラフルオロエチレン樹脂にポリイミド繊維が配合されたフッ素系樹脂組成物が提案されている。

[0007] 一方ポリイミドからなる繊維を構成成分とする紙状物に関しては、例えば特許文献5に熱硬化性バインダーによりポリイミド繊維間を結合した積層板用基材不織布が提案されている。

[0008] しかしながら、特許文献1〜3で採用されるフッ素樹脂繊維は実質的にチョップドストランドの形態であり、同一重量で比較すると繊維径がパルプ状物と比較して大幅に大きく、複合する場合その均質性に課題が残る。また、そのフッ素樹脂繊維の製法からみると、適用するフッ素繊維は十分に焼成されたものであり、繊維同士を結着させる結着材(バインダー)としての機能は不十分である。湿式抄造法でシート状物を得

ようすると、何らかのバインダー成分を配合せざるを得ない。多くの場合、バインダー成分が、得られる紙状物の特性を阻害する要因となっている。

[0009] 特許文献4においては、ポリテトラフルオロエチレン樹脂の形態等は、明示されておらず不明ではあるが、その製法から推察すると、薄い紙状の複合成形物を得ることは実質的に不可能であると想定される。

[0010] また、特許文献5では、ポリイミド繊維のバインダーとして熱硬化性樹脂を採用している。上記したようにかかる熱硬化性樹脂により、ポリイミド繊維が本来有する特性が阻害された紙状物しか得ることが出来ない。

特許文献1:特開平10-212686号公報

特許文献2:特開平11-144529号公報

特許文献3:特許2762544号公報

特許文献4:特許2983900号公報

特許文献5:特開平11-200210号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記従来技術の背景に鑑みなされたものであって、強度、熱寸法安定性、耐薬品性、耐摩耗性に優れ、かつ吸水性、誘電特性において従来にない小さな値を持つ、エンジニアリングプラスチック繊維からなる紙状物を提供することを目的とする。

[0012] すなわち本発明は、共に繊維状のポリイミドとポリテトラフルオロエチレンからなる複合紙状物に関する。

[0013] 繊維状のポリイミドは、特に限定されるものではないが、熱可塑性ポリイミド樹脂を熔融紡糸法等により繊維化したものを一定長にカットした繊維、好ましくは短繊維、特に結晶性を有する繊維が好ましい。

[0014] 熱可塑性ポリイミドは、ガラス転移温度が230℃以上であり、融点が400℃以下であることが好ましい。ガラス転移点が230℃より低いと耐熱性に乏しくなるので好ましくない。一方、融点が400℃を超えると、熱による加工が困難となるため好ましくない。

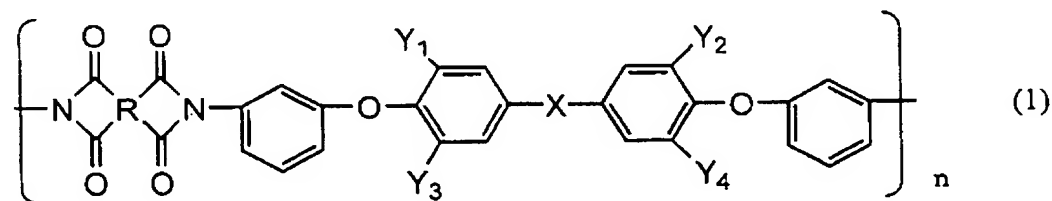
[0015] 繊維状ポリイミドとしては、得られる複合紙状物の均一性を考慮すると、短繊維であ

り、その平均繊維長は1〜15mm、好ましくは2〜8mmであり、平均繊維径は3〜30 μm 、好ましくは4〜20 μm であることが望ましい。

[0016] 結晶性を有する熱可塑性ポリイミド樹脂から熔融紡糸法等で得られる原糸は、適切な条件で加熱延伸することにより、結晶部の配向を高めることができる。結晶部が高度に配向した繊維状ポリイミドは、加熱、冷却時の寸法変化が小さく、紙状物にした場合の熱寸法安定性に寄与し、また、吸水性が小さいという特長を有しているので、吸水による寸法変化や電気的特性の変化が極めて少ない。「結晶性を有する繊維」とは、繊維状ポリイミドの有する結晶化度で表し、X線回折法により測定した結晶化度が15%以上であることが好ましく、より好ましくは20%以上、特に好ましくは25%以上であることを意味している。結晶化度が15%未満では、熱寸法変化や吸水性が大きくなる傾向にあるので好ましくない。

[0017] ポリイミドとしては、下記一般式(1)で表される化学構造を繰り返し単位として有するポリイミドが、上記特性を満たし得るものとして好ましい。

[化1]

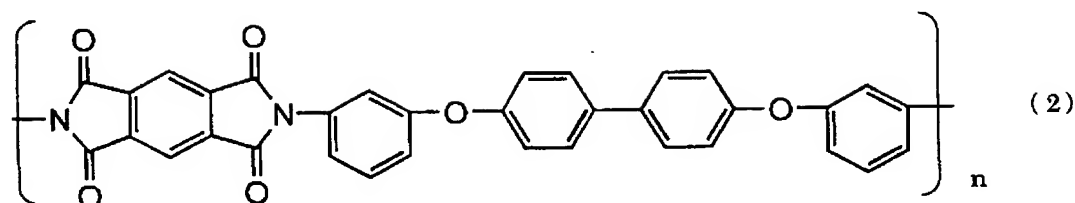


(式中、Rは単環式芳香族、縮合多環式芳香族、芳香環が直接もしくは架橋員により結合された非縮合多環式芳香族から選ばれる4価の芳香族残基を示す。また、Xは直接結合、炭化水素基、カルボニル基、エーテル基、チオ基もしくはスルホニル基から選ばれる2価の残基を示し、 $\text{Y}_1 \sim \text{Y}_4$ は水素原子、アルキル基、アルコキシル基もしくはハロゲン基から選ばれる1価の残基を示す。)

これらポリイミドのうち上記一般式(1)においてRは短環式芳香族であるものがより好ましく、Xは直接結合であるものがより好ましく、 $\text{Y}_1 \sim \text{Y}_4$ は水素原子であるものがより好ましい。

[0018] このようなポリイミドの特に好ましい具体例としては、下記化学構造式(2)を繰り返し単位として有するポリイミドが挙げられる。

[化2]



(式中、好ましくは n は5〜200である)

このようなポリイミドは、例えば、商標名オーラム(三井化学社製)として入手可能である。

[0019] ポリイミドを繊維化する際には、色々な化学構造を有するポリイミドをブレンドしてもよく、また、本発明で使用するポリイミドおよび紙状物に要求される特性を損なわない範囲で、ポリエステル類、ポリオレフィン類、ポリアミド類、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂などの他のポリマー類を配合してもよく、さらには酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、アルミナ、シリカ、窒化アルミ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭化珪素、カーボンブラック、グラファイト、マイカなどの無機系フィラーを配合してもよい。

[0020] 本発明で使用する繊維状ポリテトラフルオロエチレンは、繊維状粉体である。ポリテトラフルオロエチレンからなる繊維状粉体は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン粉体を叩解して得られるものが好ましく、不均一な髭状の分岐を有する一方で全体として繊維形態を有し、かつ目視レベルにおいては粉としての挙動を示すものである。この繊維状粉体は、平均繊維長5〜2000 μm 、および平均形態係数が5以上であることが好ましい。この範囲を下回れば抄紙工程において濾水性が悪く生産性が低下するだけでなく、通気度の低い紙しか得られない。これを上回れば紙の表面状態が悪くなり、薄く均一な紙が得難い。また、窒素吸着法により測定される比表面積が4.0 m^2/g 以上であると好ましい。これを下回れば結着機能の面で劣り、得られる紙状物の強度が低下してしまう。なお、平均形態係数とは、繊維幅で繊維長を割って得られるものである。

[0021] 上記ポリテトラフルオロエチレンは、テトラフルオロエチレン単独重合体であってもよいし、テトラフルオロエチレンと、テトラフルオロエチレン以外の微量モノマーとの共重

合体であって、非溶融加工性であるもの(以下、変性ポリテトラフルオロエチレンという。)であってよい。

上記微量モノマーとしては、例えば、パーフルオロオレフィン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、環式のフッ素化された単量体、パーフルオロアルキルエチレン等が挙げられる。

上記パーフルオロオレフィンとしては、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられ、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)としては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)等が挙げられ、環式のフッ素化された単量体としては、フルオロジオキソール等が挙げられ、パーフルオロアルキルエチレンとしては、パーフルオロメチルエチレン等が挙げられる。

[0022] 繊維状ポリテトラフルオロエチレンは、毎分5℃の昇温速度で為される示差走査型熱量計(DSC)分析において得られる溶融吸熱曲線の低温側のピーク面積比率が、全ピーク面積の88.5%以上である部分焼成済のものであることが好ましい。抄造した場合に表面が滑らかで、通気性に優れる紙状物を得ることができる。上限は好ましくは99.0%である。これらの範囲を下回れば平滑な紙を得ることが困難で、上回れば紙としてのまとまりを欠き著しくその操作性が損なわれる。

[0023] 示差走査型熱量計で示されるピーク面積は、その熱量と正比例し、また一般に許容される範囲においてその分子の数に比例するものであると言える。したがって解きほぐされたポリテトラフルオロエチレン分子の比率は、示差走査型熱量計から得られる低温側ピークの面積と全ピーク面積とのピーク比によって評価することが可能である。ダブルピークあるいは明確なショルダーを持つシングルピークは、数学的には3つ以上の複数の正規分布による合成曲線として理解することも可能であるが、2つの頂点を持つことから2つの正規分布あるいはそれに類する分布曲線として分離することは十分妥当であると考えられ、本発明の検討においても妥当な結果が得られている。これは部分的に解きほぐされた分子も、評価上は解きほぐしに必要な熱量の小さいものとして、解きほぐされていない分子の正規分布に含まれているものと理解すればよい。

[0024] 前記複合吸収ピークは、通常はGaussian-Lorentian型の曲線を用いて近似すること

で分離することが可能である。Gaussian型あるいはLorentian型の曲線のいずれかのみを用いる場合に比べて乖離の度合いが少ない特徴があり、市販される分析機器に附属の計算ソフトウェアの殆どでもこの手法が用いられている。本件においては原料となるポリテトラフルオロエチレン粉体に見られる見掛け上の二つの頂点を初期値として与え、これに制限を与えず近似を行うことで、基本的なピーク位置を決定した。これによって得られた基本ピーク位置は例えば本発明の実施例1で使用する繊維状ポリテトラフルオロエチレンの場合、339.14℃と343.01℃であり、これを基準として線形・半値幅は制限なし、ピーク温度のみ初期値から0.6〜0.7℃以下に制限して近似を行うことで、複合曲線を二つに分離し、そのピーク面積を求めた。上記検討では値の収束に要する時間の短縮のために原料粉体の情報を利用したが、直接的に繊維状粉体の融解曲線から求めることもできる。

- [0025] 本発明の複合紙状物は上記繊維状ポリイミドとポリテトラフルオロエチレンを紙状に複合化して得られるものである。その複合化方法は特に限定されるものではないが、抄紙法を適用して混抄することにより容易に生産性良く得ることができる。薄く均一な地合いの複合紙状物を得る観点から、特に抄紙法の中でも、湿式抄紙法を適用することが好ましい。
- [0026] 湿式抄紙法は、少なくとも繊維状ポリテトラフルオロエチレンを水に分散させる分散工程、繊維状ポリイミドの混合工程、抄紙工程および乾燥工程からなる。
- [0027] 分散工程では、水に繊維状ポリテトラフルオロエチレンを加え、攪拌装置を備えたパルパーやリファイナーなどを用いて解繊することにより繊維状ポリテトラフルオロエチレンのスラリーを得る。通常、ポリテトラフルオロエチレンは水に対する接触角が大きく、水中に均一に分散させることが困難であるので、予め分散剤を繊維あるいは繊維状粉体に付与しておくか、分散させる水に配合しておくことが好ましい。適用する分散剤は、特に限定されないが、ノニオン系のポリオキシエチレンアルキルエーテル類が少量の添加で分散効果を発揮する点で好ましい。
- [0028] 繊維状ポリイミドを混合する混合工程では、分散工程で得られた繊維状ポリテトラフルオロエチレンのスラリーに繊維状ポリイミドを加え、分散工程同様の処理を行い混合スラリーとする。通常、繊維状ポリイミドは分散剤を適用しなくても上記スラリーへ均

一に分散させることができる。

[0029] 繊維状ポリイミドとポリテトラフルオロエチレンの配合比は、使用目的に応じて適宜調整すればよいが、繊維状ポリイミドの配合比の下限值は、5質量%、好ましくは10質量%とすることが望ましい。また、上限値としては、90質量%、より好ましくは80質量%とすることが望ましい。繊維状ポリイミドの配合比が5質量%未満であると、熱寸法安定性や強度面が不十分になることがあり、90質量%を超えると、製造工程における複合紙状物の取扱い性や強度面また誘電特性が不十分となる場合がある。

[0030] 次に、混合スラリーを円網式湿式抄紙機、短網式湿式抄紙機、短網傾斜式湿式抄紙機もしくは長網傾斜式湿式抄紙機等に例示される公知の湿式抄造装置を用いて抄造する抄紙工程を経て紙状物(抄紙物)に成形し、得られた抄紙物を、抄紙機に併設された熱風式、接触式もしくは輻射式の乾燥機で乾燥する乾燥工程により複合紙状物を得る。この抄紙法において、1対の金属製ロールからなるニップロールにて抄紙物を厚み方向に加圧する加圧工程を設けると繊維状ポリテトラフルオロエチレンが繊維状ポリイミドに圧着し、形態保持性に優れた複合紙状物とすることが出来る。加圧は室温で行えばよく、加圧力は通常1〜10kgf/cm程度で良いが、もちろん、可能であれば加熱下に加圧しても良い。この加圧工程は、抄紙工程と乾燥工程の間に行ってもよいし、乾燥工程後におこなってもよい。

[0031] 抄紙は、乾燥後の紙状物の坪量が、50〜1500g/m²、好ましくは100〜1200g/m²となるように行う。坪量がその値より小さいと、抄紙法における操作性が低下し安定して製造することが困難となる傾向にある。また、坪量が大きすぎると、抄紙工程における濾水の低下や乾燥が不十分になるといった製造上の問題が顕著になる傾向にある。

[0032] 次に、1対の金属ロールからなるカレンダーロール等ロール状プレス装置もしくは対向する1対の金属製等のベルト間で加熱プレスの行えるダブルベルトプレス装置などに例示される加熱加圧装置を用いて、上記にて得られる複合紙状物を厚み方向に加熱下加圧することで、ポリテトラフルオロエチレンからなる繊維状粉体が繊維状ポリイミドに融着されて複合紙状物の強度が著しく増大する。すなわち、上記湿式抄紙法により複合紙状物を得る工程に加え、得られた紙状物を加熱下加圧する工程を行うことにより、ポリテトラフルオロエチレンからなる繊維状粉体が繊維状ポリイミドに融着

された、すなわち緻密化された複合紙状物を得る。なお、加熱加圧工程は、抄造工程に続いて連続で行っても良いし、別ラインにして行っても良いのは言うまでもない。

[0033] 加熱加圧する際の加熱温度としては、ポリテトラフルオロエチレンの融点以上の温度で行うことが好ましい。最終の加熱温度が当該融点未満の温度であると、機械的強度特性を向上させる効果が得難い傾向にある。これは一方で最終の加熱工程までは融点未満の熱処理を施しても結着力がある一定範囲において維持され得る事を示しており、こうした中間体を用いて積層物などの加工品を得ることは可能である。また、加熱温度としては、繊維状ポリイミドを形成するポリイミドが溶融する温度以下であることが好ましく、そのポリイミドが結晶性ポリイミドの場合には、そのポリイミドの融点以下の温度、さらには融点より10℃以上低い温度であることが好ましい。加熱温度がポリイミドの融点を超えると、繊維状ポリイミドが極度に融解し、繊維状ポリイミドの配合効果を発揮できなくなる傾向にあるので好ましくない。通常340〜380℃程度の加熱温度を採用すれば良い。なお、ここでいう融点とは、示差走査熱量分析装置（パーキンエルマー社製、Pyris1 DSC）を用いて測定される値をいう。

[0034] また、加熱加圧する際の加圧圧力としては、特に限定されるものではないが、加圧圧力が高いほど得られる複合紙状物の空孔率が減少する傾向にあり、緻密化される傾向にあり、例えば0.05〜10MPa程度の加圧圧力を採用することができる。

[0035] さらに上記した工程において、本発明の複合紙状物を2層以上に積層したものを加熱下加圧すると、層間の無い一体の緻密化された紙状物となるので、積層枚数を変えることによって所望の厚みの緻密化された紙状物を得ることができる。この際、各層に組成比の異なる本発明の複合紙状物を適用することにより、ポリイミドとポリテトラフルオロエチレンの組成が厚み方向に変化している複合紙状物を得ることも出来る。

[0036] このようにして得られる紙状物の厚みは、抄紙工程の坪量および加熱下加圧する場合、積層枚数や緻密化の度合によって決定されるが、使用する用途や生産効率および物性の均一性の面から20〜2000 μm のものが好ましく、より好ましくは25〜800 μm である。下限を下回れば、工程中における操作性が低く歩留まりが低下してしまう傾向にあり、また、上限を上回れば、加熱下の加圧工程において寸法の不均一なものしか得られない傾向にある。また、見かけ密度は0.3〜2.1g/cm³であることが好ま

しく、この範囲を下回れば強度に優れたものとならない傾向にあり、この範囲を上回るものは実質的に製造ができない傾向にある。

- [0037] 本発明の複合紙状物には、本発明の目的を損なわない範囲で種々添加物を配合することができる。すなわち、他の有機物もしくは無機物からなる短繊維やパルプ状物、例えばアラミド、ポリエステル、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリケトン、カーボン、ガラス、アルミナ等に例示される短繊維もしくはパルプ状物、さらには、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、アルミナ、シリカ、窒化アルミ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭化珪素、カーボンブラック、グラファイト、マイカ、二硫化モリブデンなどからなる種々の粒子状物(フィラー)が配合されていてもよい。
- [0038] また、強度を付与する等の目的で、目的に応じて熱可塑性樹脂、例えばポリイミド樹脂もしくはその前駆体や熱硬化性樹脂、例えばエポキシ樹脂等が含まれていてもよい。この場合のポリイミド樹脂もしくはその前駆体やエポキシ樹脂等は、通常エマルジョンや溶液の状態で塗布、スプレーもしくは含浸される。
- [0039] これらの添加物は、本発明の目的を損なわない範囲で1種もしくは数種配合してもよいが、その乾燥時の合計質量が本発明の複合紙の全質量に対して30質量%以下にとどめることが、種々特性を維持する観点から好ましい。
- [0040] 本発明の複合紙状物は、上記したように加熱加圧工程によりポリテトラフルオロエチレンからなる繊維状粉体が繊維状ポリイミドに融着された形態とすることができ、このように緻密化された紙状物は強度に優れたものとなる。また、加熱加圧工程において積層しても、使用時に層間から破壊される現象は見られず、実質的に1層のものと同程度の強度レベルを有するものとなる。強度は、ポリテトラフルオロエチレンからなる繊維状粉体と繊維状ポリイミドの配合比や緻密化の度合い、もしくは配合する第三成分の量などにより決定されるが、例えば、JIS-P8113に規定される測定方法により得られる平均裂断長で示すと、通常0.5〜7kmの範囲にある。
- [0041] 本発明の複合紙状物は、熱による寸法変化が少なく、高温使用下での寸法安定性に優れたものである。寸法安定性としては、20〜230℃における平均線膨張係数が、複合紙状物の製造方向および巾方向のいずれについても $-20 \sim 30 \mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$ (

JIS-K7197に従って測定された値)の範囲内にあることが好ましい。上記の平均線膨張係数が $-20 \sim 30 \mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$ の範囲を外れると、高温使用下での寸法変化が大きくなり、使用に適さなくなる傾向にある。

[0042] 本発明においては、上記したような繊維状ポリイミドとポリテトラフルオロエチレンがランダムに分散して構成された紙状物とすることにより、寸法安定性とその方向性のバランスに優れた紙状物を得ることができる。

[0043] 複合紙状物は、吸水性が小さいことが好ましく、 25°C 、相対湿度60%の環境下に24時間放置したときの下記計算式で算出される吸水率が0.5%以下であることは、本発明の好ましい態様である。

[0044] [数1]

$$\text{吸水率} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100(\%) \quad (\text{式I})$$

(式中、Wは吸湿後の不織布の質量を示し、 W_0 は絶乾時の不織布の質量を示す。)

[0045] 一般にポリイミドは、そのイミド基に強い極性を有することから吸水性が比較的高いことが知られており、成形品とした場合、吸水時の寸法変化や電気的特性の変化が問題となる傾向にあった。従来の非晶性ポリイミド繊維から構成された紙状物においても同様に吸水性の大きさが問題となっていたが、本発明においては、吸水性の小さな結晶性ポリイミド繊維とポリテトラフルオロエチレンからなる繊維状粉体を主たる構成成分とすることにより、従来になく吸水性の低い高性能な複合紙状物とすることが可能になった。特に、前記した化学式(1)または化学式(2)で表されるポリイミドは、結晶性を有しかつ、化学構造に占めるイミド基の割合が小さいことから、ポリイミドの中でも特に吸水性が小さく、この観点からこれらからなる繊維状ポリイミドを使用することが好ましい。

[0046] 誘電率はポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン共に低い値を示し絶縁性能に優れる。本発明の紙状物は、バインダーとなる第三成分を含まないことからその複合紙状物にも同様の特性を期待することが出来る。その電気特性は円筒型誘電率評価装置((株)関東電子応用開発製の共振器と、アジレントテクノロジー社製のネットワーク

アナライザとから成る)を用いて、室温下、2.45GHzにて測定することで評価することが出来る。本発明の複合紙状物では、繊維状ポリイミドとポリテトラフルオロエチレンからなる繊維状粉体の含有比や複合紙状物の見かけ密度に応じて変化するが、通常緻密化した複合紙状物の場合、上記測定法により得られる誘電率は2.0〜3.1の範囲となる。また、同様の測定により得られる誘電損失は 1×10^{-5} 〜 3×10^{-3} の範囲となる。

[0047] 耐薬品性や耐酸化性もポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン共に優れることが知られており、本発明の複合紙状物はこれら特性に優れたものとする事ができる。耐薬品性は、試験する薬剤に複合紙状物を浸漬し室温下にて1週間放置した後の重量変化や色、形状の変化で評価することができ、例えば極度に薬剤に侵された場合は大きな重量変化や寸法変化が見られ、膨潤する場合には若干の重量増が見られるが、一般的に用いられるアルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アミド系溶剤などに例示される極性溶剤や炭化水素系溶剤、種々オイルや燃料などの非極性溶剤の多くに対して優れた特性を持つことが判明している。また、耐酸化性は、過酸化水素水にごく少量の硫酸鉄(III)などの活性化剤を配合したいわゆるFenton試薬に複合紙状物を浸漬し、その酸化による劣化具合を見ることにより評価することができるが、例えば、70℃で48時間浸漬しても殆ど劣化は確認できないものであった。

[0048] 本発明の複合紙状物は耐摩耗性に優れたポリイミドと潤滑性に優れたポリテトラフルオロエチレンが均一に配合された形態を有するので、摩擦磨耗特性に優れたものとなる。例えばスラスト摩擦磨耗試験機(東洋ボールドウィン製;EMFIII-E)にて、室温下、無潤滑下にて評価することができ、相手材としてSUS材やアルミ材を使用して加圧下一定の摺動速度で、48時間摺動させても良好な耐摩耗性を示し、また、相手材を傷めるということもない。

[0049] 本発明の複合紙状物は上記したような特性を兼ね備えているので、強力、耐熱性や熱寸法安定性の要求されるシームレスベルト、スタンピングモールド、ガードチューブ、難燃紙材、バルブシート、半田型紙や緩衝材に最適な素材である。またこれに加えて電気的特性にも優れているので、回路基板にも適用することができる。さらに、耐

薬品性や耐磨耗性にも優れているので、フィルター、研磨用紙材、電解質膜やシール材としても優れた素材である。

[0050] 以下、本発明を実施例を用いて説明する。

[0051] (繊維状ポリイミドの製造例)

ポリイミド樹脂としてオーラム(商標名;三井化学製)を用いた。該ポリイミド樹脂を415℃に溶融させた後に0.2mm径の口金より押し出して得られるストランドを700m/minの速度で引き取り、冷却固化させた後、紙管に巻き取り、繊維径がおおよそ23 μ mの繊維状ポリイミドを得た。次に、この繊維状ポリイミドを350℃のヒーター中で約3倍に延伸させて、繊維径がおおよそ12 μ mの繊維状ポリイミドを得た。得られた繊維状ポリイミドは延伸により結晶配向が進んだものであった。本実施例では、この繊維状ポリイミドを5mm長にカットした短繊維を使用した。なお、この短繊維の結晶化度は26%、融点は389℃であった。

[0052] (ポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体の製造例)

テトラフルオロエチレン100モル%を乳化重合させた重合体を、原料ポリテトラフルオロエチレン粉体(平均粒径570 μ m)とした。得られた原料ポリテトラフルオロエチレン粉体を供給機によりホッパーに送り込んだ。つぎに、前記ポリテトラフルオロエチレン粉体を適宜乾燥空気により補助しながら回転翼を備えた延伸処理槽(槽内径160mm ϕ)に供給し延伸処理した。この際、延伸処理槽の下面は一部メッシュとなっており、一定サイズよりも小さなもののみ延伸処理槽から出るようにした。これを標準分級ふるいにて処理することで5 μ m以下の粉体を除去することにより原料ポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体を得た。

[0053] 得られたポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体は、

平均繊維長:1.5 μ m

平均形態係数:40

比表面積:6.38m²/g

低温側のピーク面積比率:92.3%

であった。

[0054] (実施例1)

水1000質量部に対して0.1質量部のポリオキシエチレンアルキルエーテルを配合した水にポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体3.2質量部を加え、攪拌装置(パルパー)を用いて攪拌して均一に分散させた。

- [0055] 次いで、5mm長さにカットされたポリイミド短繊維0.8質量部を系内に加えて攪拌し、均一に各原料が混合分散されたスラリーを得た。
- [0056] このスラリーを、さらに水でスラリー濃度0.02質量%になるように希釈して短網傾斜式連続抄紙機に供給し、連続で抄紙物を得た。なお、得られた抄紙物は含水率が約30質量%であった。
- [0057] 次いで、1対のステンレス製ロールからなるニップロールにて線圧0.1N/mmの加圧処理を室温下連続で行い、ポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体とポリイミド短繊維を圧着させた。
- [0058] さらに、抄紙機に付設されたコンベア式熱風乾燥機に供給して乾燥を行い、ほぼ含水率が0質量%の複合紙状物とした。
- [0059] 得られた複合紙状物は繊維状ポリイミドにポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体が圧着されて強度を発現し、良好な形態保持性を有しており、かつ、繊維状ポリイミドとポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体が均一に分散配合されたものであった。この工程を経て得られた紙状物を、複合紙状物Aとする。
- [0060] 上記、湿式抄紙法により得られた複合紙状物Aを、連続ベルトプレス機(サンドビック製)を用いて240℃で2分間無加圧下で予熱した後、25N/mmの圧力で加圧下350℃で5分間加熱し、次いで加圧を保持した状態で50℃まで急冷させて、緻密化された複合紙状物を連続的に得た。得られた複合紙状物は、ポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体が溶融してポリイミド短繊維表面に融着しており、表面が平滑であり、緻密な構造を有していた。この工程を経て得られる緻密化した紙状物を、複合紙状物Bとする。
- [0061] 得られた紙状複合物Bは、坪量256g/m²、厚さ154μmであった。また、平均線膨張係数、裂断長、吸水率、誘電率を測定した。以上の結果を表1にまとめた。
- [0062] なお、厚さは、デジタル式厚み計にて100cm²(10×10cm)につき1点の間隔で測定して得られた50個の値を平均する方法により測定した。

裂断長は、万能試験機（インテスコ社製）を用いてJIS-P8113に従い測定した。

平均線膨張係数は、TMA測定装置（TAインスツルメント社製；TMA2940）を用いてJIS-K7197に従って測定した。

吸水率は、上記式Iに従って測定した。

誘電率の測定は、前記した円筒型誘電率評価装置を用いた方法により行なった。
なお、測定用試料については、複合紙状物Aを積層したものを上記複合紙状物Bを作製する要領にて厚さ1.4mmの緻密体とし、これを1.4mm幅に裁断して得られた1.4mm角の棒状物を試料とした。

[0063] （実施例2ー5）

繊維状ポリイミドとポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体の配合比を表1とした他は実施例1同様にして複合紙状物Bを得た。得られた複合紙状物の諸物性を、表1にまとめた。

[0064] （比較例1）

ポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体を配合せずにポリイミド短繊維を4質量部加えた他は実施例1同様にしてポリイミド短繊維からなる紙状物Aを抄造した。

[0065] 比較例1の紙状物は、ポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体を配合していないので繊維同士が圧着しておらず、紙状の形態を保持せず、満足な紙状物Aを得ることができなかった。

[0066] （比較例2）

ポリイミド短繊維を配合せずにポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体を4質量部加えた他は実施例1同様にしてポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体からなる紙状物Bを得た。得られた紙状物Bの諸物性を表1にまとめた。

[0067] （比較例3）

ポリテトラフルオロエチレン繊維状粉体の代わりに、平均繊維長が5mmのポリテトラフルオロエチレン短繊維（商標名トヨフロン、東レファインケミカル社製）を用いた他は実施例1同様にして複合紙状物Aを抄造した。

なお、本比較例で使用したポリテトラフルオロエチレン短繊維は；

平均形態係数：250

比表面積:0.1m²/g

低温側のピーク面積比率:100%

を有していた。

[0068] 本比較例では、ポリテトラフルオロエチレン短繊維がバインダーとして十分に機能しないためか繊維同士が圧着せず紙状の形態を保持することが難しく、満足な紙状物Aを得ることができなかった。

[0069] [表1]

	PI ¹⁾ (質量部)	PTFE ²⁾ (質量部)	坪量 (g/m ²)	厚さ (μm)	平均線 膨張係数 (μm/m°C)	吸水率 (%)	裂断長 (km)	誘電率
実施例 1	0.8	3.2	256	154	-1.5	0.1	2.1	2.15
実施例 2	1.6	2.4	260	182	-4.7	0.1	4.1	2.34
実施例 3	2.4	1.6	249	227	-4.8	0.2	5.6	2.35
実施例 4	3.2	0.8	268	274	-3.6	0.3	5.6	2.36
実施例 5	0.4	3.6	294	162	20	0.1	1.3	2.10
比較例 1	4.0	0	—	—	—	—	—	—
比較例 2	0	4.2	220	100	168	0.0	0.3	1.95
比較例 3	0.8	3.2	—	—	—	—	—	—

1)繊維状ポリイミド; 2)ポリテトラフルオロエチレン

[0070] (耐酸化性の評価)

(実施例6)

実施例2で得られた複合紙状物Bを長さ100mm、巾10mmに裁断したものを試料として用いた。該試料を、30質量%の過酸化水素水の水溶液に硫酸鉄(II)を20ppm溶解した酸化剤溶液に浸漬し、70°Cに保温して80時間放置した。その後、試料を取り出し、水洗、乾燥後、裂断長を測定した。

[0071] 酸化剤溶液の代わりに純水に浸漬し、同様の処理を施した試料の裂断長を100%とし、酸化剤溶液に浸漬する処理を経た試料の裂断長の相対値をもって、耐酸化性の指標とした。その結果、95%と高い耐酸化性を示した。高分子型燃料電池など、高い耐酸化性が要求される電解質膜用基材として有用である。

[0072] (比較例4)

ポリイミド短繊維の代わりに、繊維径がおおよそ15μm、平均繊維長が6mmのアラミド繊維(商標名トワロン; 日本アラミド社製)を用いた他は実施例2同様にして複合紙

状物Bを得た。

[0073] 得られた複合紙状物の坪量は 296g/m^2 、厚さは $295\text{ }\mu\text{m}$ 、裂断長 1.9km であった。得られた複合紙状物Bを実施例6同様に耐酸化性の評価をしたところ、63%であり、耐酸化性に劣るものであった。

[0074] (摺動性の評価)
(実施例7)

実施例1の複合紙状物Aを $500\times 500\text{mm}$ に裁断し2枚積層したものを、加熱装置のついたプレス板を有するプレス機を用いて 3MPa の加圧下 350°C まで加熱し、 350°C にて15分加圧下加熱し、緻密化された複合紙状物を得た。

[0075] 得られた複合紙状物の密度は 1.60g/m^2 、厚さは $322\text{ }\mu\text{m}$ であった。得られた複合紙状物を $30\times 30\text{mm}$ に裁断したものを測定試料としてスラスト摩擦磨耗試験機(東洋ボールドウィン社製;EMFIII-E)を用いて、外径 25mm 、内径 20mm のリング状断面を摺動面とする炭素鋼S45C製の治具を相手材とした摺動試験を行った。なお、相手材の摺動面の表面粗さは $Ra0.5\mu\text{m}$ とし、無潤滑下にて測定を行った。周速度 100m/分 、加圧力 0.49MPa とし、常温下で20時間摺動させた後の試料の磨耗量および摩擦係数を測定した。磨耗量は、試験前後での試料の重量変化量をもって評価した。摩擦係数は測定時の試料に対して回転方向に発生する応力(トルク)を装置に付属のロードセルにて読み取り算出した。得られた結果を表2に示した。

[0076] (比較例5)

ポリイミド短繊維の代わりに繊維径がおおよそ $15\text{ }\mu\text{m}$ 、平均繊維長が 6mm のアラミド繊維(商標名トワロン;日本アラミド社製)を用いた他は実施例1同様にして複合紙状物Aを得た。さらに実施例7同様にして2枚積層して複合紙状物を得た。得られた複合紙状物の密度は 1.45g/m^2 、厚さは $353\text{ }\mu\text{m}$ であった。得られた複合紙状物を実施例7同様にして摺動試験を行った。得られた結果を表2に示した。

[0077] [表2]

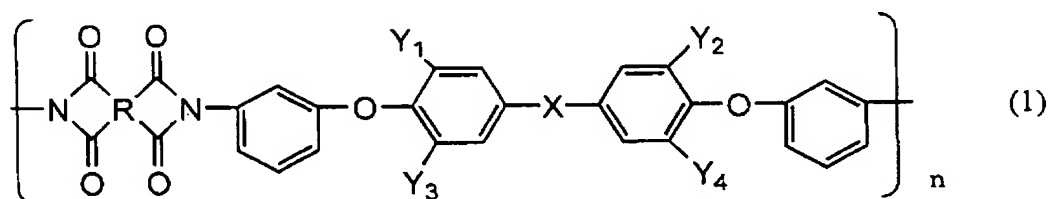
	密度 (g/cm ³)	厚み (μm)	磨耗量 (mg)	摩擦係数
実施例 7	1.60	322	0.9	0.20
比較例 5	1.45	353	3.1	0.23

[0078] 表2から明らかなように、本発明の複合紙状物は摺動性に優れ、高摺動条件下でも低磨耗性であり、かつ摩擦係数が小さい。

請求の範囲

- [1] 共に繊維状のポリテトラフルオロエチレンとポリイミドからなる複合紙状物。
- [2] 繊維状のポリイミドが結晶性を有する繊維であることを特徴とする、請求項1記載の複合紙状物。
- [3] ポリイミドが熱可塑性であることを特徴とする、請求項1または請求項2記載の複合紙状物。
- [4] ポリイミドが下記化学式(1)に記載されるものであることを特徴とする、請求項1〜請求項3いずれかに記載の複合紙状物；

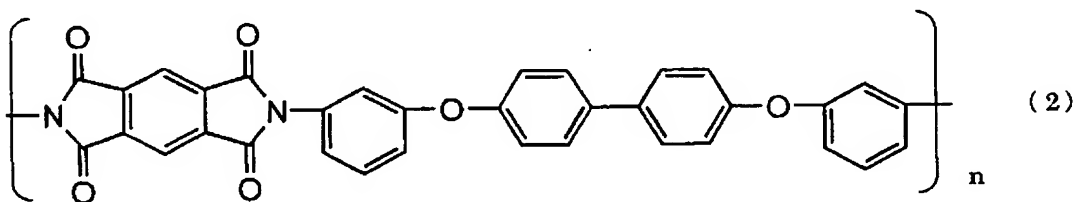
[化1]



(式中、Rは単環式芳香族、縮合多環式芳香族、芳香環が直接もしくは架橋員により結合された非縮合多環式芳香族から選ばれる4価の芳香族残基を示す。また、Xは直接結合、炭化水素基、カルボニル基、エーテル基、チオ基もしくはスルホニル基から選ばれる2価の残基を示し、Y₁〜Y₄は水素、アルキル基、アルコキシル基もしくはハロゲン基から選ばれる1価の残基を示す。)。

- [5] ポリイミドが下記化学式(2)に示されるものであることを特徴とする、請求項1〜請求項4いずれかに記載の複合紙状物；

[化2]



- [6] 繊維状ポリイミドが、平均繊維径が3〜30 μmであり、平均繊維長が1〜15mmの短繊維である、請求項1〜請求項5いずれかに記載の複合紙状物。
- [7] 繊維状ポリテトラフルオロエチレンは、繊維状粉体であって、平均繊維長が100〜

5000 μ m、平均形態係数が5以上であることを特徴とする、請求項1〜6いずれかに記載の複合紙状物。

- [8] ポリテトラフルオロエチレンは、示差走査型熱量計分析において毎分5℃の昇温速度で測定して得られる溶融吸熱曲線の低温側のピーク面積比率が、全ピーク面積の88.5%以上であることを特徴とする、請求項1〜7のいずれかに記載の複合紙状物。
- [9] 繊維状ポリテトラフルオロエチレンが繊維状ポリイミドに熱融着していることを特徴とする、請求項1〜8いずれかに記載の複合紙状物。
- [10] 繊維状のポリテトラフルオロエチレンとポリイミドを抄紙法により製造されることを特徴とする、請求項1〜8いずれかに記載の複合紙状物の製造方法。
- [11] 抄紙法が湿式抄紙法であることを特徴とする、請求項10記載の複合紙状物の製造方法。
- [12] 抄紙法が、繊維状ポリテトラフルオロエチレンの分散工程、繊維状ポリイミドの混合工程、抄紙工程、加圧工程および乾燥工程から構成されることを特徴とする、請求項11記載の複合紙状物の製造方法。
- [13] 乾燥工程後に、加熱下に加圧処理工程を含むことを特徴とする、請求項12記載の複合紙状物の製造方法。
- [14] シームレスベルト、回路基板、スタンピングモールド、フィルター、ガードチューブ、難燃紙材、半田型紙、研磨用紙材、電解質膜、摺動部材、シール部材および緩衝材からなる群より選ばれる何れか1つに用いられる、請求項1〜9の複合紙状物。